

Mill Scale을 이용한 M형 Ferrite의 합성

오영우

경남대학교 공과대학 무기재료공학과
 경남 마산시 합포구 월영동 449, 631-701

(1996년 6월 14일 받음, 1996년 9월 13일 최종수정본 받음)

제철소의 부산물인 mill scale과 Fe_2O_3 , 그리고 이들의 혼합물을 사용하여 M형 ferrite를 제조하였다. Fe_2O_3 와 $BaCO_3$ 의 몰비를 5.2 ~ 6.0으로 변화시킨 혼합물의 하소 및 소결은 각각 1150 °C, 1250 °C에서 2시간 행하였으며, 하소시에 mill scale 중의 불순물 성분인 SiO_2 , Al_2O_3 , MgO, CaO 및 Na_2O 를 적당량 첨가한 시편으로 자기적 특성과 형상을 조사하였다. Na_2O 를 첨가한 시편은 미반응의 Fe_2O_3 와 중간 화합물인 $BaFe_2O_4$ 의 영향으로 자기적 특성이 감소하였으나, $BaO \cdot 5.6Fe_2O_3$ 조성에 SiO_2 와 Al_2O_3 의 첨가는 특성의 증진을 보였으며, 특히 Al_2O_3 는 M_s 값은 감소시켰으나 BH_c 값을 증가시켰다. BM($BaCO_3$ 와 mill scale의 혼합물)과 BFM($BaCO_3$, Fe_2O_3 , mill scale의 혼합물) 소결 시편의 $(BH)_{max}$ 는 각각 0.86, 1.04 MGOe였으며, 440 °C 부근에서 자기 특성의 변화를 보였다

I. 서 론

화학식 $MeFe_{12}O_{19}$ (Me는 Ba, Sr, Pb)로 표현되는 M (Magnetoplumbite)형 구조의 육방정 ferrite는 금속 자석에 비해 물성은 다소 떨어지나 상온에서 화학적으로 안정하여 산화나 부식의 염려가 없고, 비교적 저렴한 가격으로 생산할 수 있으며, 최근까지 전기, 전자 및 자동차 공업에서의 경자성재료로서 폭넓게 이용되고 있다. M형 ferrite 중 Went 등이 발명한 Ba-ferrite ($BaFe_{12}O_{19}$)는 주 원료인 $BaCO_3$ 와 Fe_2O_3 를 1 : 5.2 ~ 5.8의 몰비로 혼합하여 하소한 후, 입성장을 억제시켜 보자력을 높이기 위한 첨가제로 SiO_2 등을 미량 첨가하여 소결하는 전통적인 세라믹 제조공정으로 합성된다.[1-3]

최근 전자공업의 발전에 따른 ferrite의 수요 증대는 더 좋은 특성과 저렴한 가격으로의 대응이 필요하며, 가격면에서는 주원료인 Fe_2O_3 가 값싸게 공급되어야만 한다. 원료인 Fe_2O_3 는 $FeCl_2$ (또는 $FeCl_3$), FeS_2 , $FeSO_4$, hematite, Fe_3O_4 , 산세(酸洗) 폐액, 제철소의 open-hearth furnace dust 및 mill scale로 부터 적·간접적으로 얻을 수 있다.[4, 5] 이들 중 mill scale은 철강공업의 압연 공정에서 생성되며, 용광로의 냉각제로 재투입되는 것 이외에는 용도가 거의 없는 부산물로서, 이의 정제 및 응용에 대한 연구가 Chien 등[6]에 의해 보고된 바 있다.

본 연구에서는 mill scale을 사용하여 Ba-ferrite를 제조할 경우, mill scale 중의 불순물들이 ferrite의 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 시약의 Fe_2O_3 와 $BaCO_3$ 를 혼합, 하소하고, 여기에 mill scale 중의 불순물을 적당량 첨가한 후 소결시킨 시편으로 특성 변화를 검토하였

으며, 이들을 Fe_2O_3 대신 mill scale을 사용하여 제조한 시편과 자기적 특성을 비교하였다.

II. 실험방법

2. 1. 시편제조

시편제조를 위한 시약은 Fe_2O_3 (藥理化學), $BaCO_3$ (Anderson)였으며, SiO_2 , Al_2O_3 , MgO, CaO, Na_2O 등을 미량의 불순물 첨가제로 사용하였다. Mill scale은 국내 P사(社)의 slab 및 ingot 압연공정에서 수집된 것으로, P사의 생산공정에 따라 조성이 달라질 수 있으나 수집된 mill scale의 화학분석 결과는 Table I 과 같다.

Table 1. Chemical analysis of mill scale

Constituent	Amounts(wt%) from	
	Slab	Ingot
Total Fe	74.01	70.45
Metal Fe	0.52	7.25
SiO_2	0.20	1.35
Al_2O_3	0.081	1.80
CaO	0.03	0.027
MgO	0.02	0.34
Na_2O	0.174	0.22
C	0.08	0.751

시편의 제조를 위해 Fe_2O_3 의 원료로서 시약과 mill scale을 사용하였으며, 시약급의 Fe_2O_3 를 사용한 경우

(BF로 표기)는 $Fe_2O_3 : BaCO_3$ 의 몰비를 5.6 : 1로 하고, ball milling하여 혼합하였다. 혼합된 시료는 건조후 1150 °C로 하소하였으며, mill scale을 사용한 경우(BM으로 표기)는 하소시에 50 cc/min.의 산소를 주입하였다. 불순물 성분인 SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O 등은 BF 하소물의 분쇄시에 미량 첨가하였으며, mill scale을 사용한 하소물은 분쇄시간을 12, 24, 36, 48시간으로 하여 입도를 변화시켰다. 또한 SiO_2 의 양이 0.3 wt%가 되게 Fe_2O_3 와 mill scale의 함량을 조절하고, 여기에 $BaCO_3$ 를 혼합하여 하소한 시료(BFM으로 표기)를 BF 및 BM과 비교하였다.

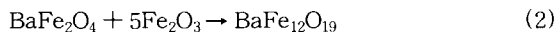
하소분말을 과립화하기 위하여 적당량의 PVA를 첨가하여 100번 체를 통과시켰으며, 직경 1 인치의 몰드에 하소분말의 과립을 넣고 1 ton/cm²의 압력을 가하여 disk형의 소결용 시편을 제조하였고, 소결은 전기로에서 5 °C/min.로 승온하여 1250 °C에서 2시간 유지한 후 냉각시켰다.

2. 2. 특성조사

가열중의 mill scale 및 BF와 BM의 열적 특성과 Ba-ferrite상의 생성온도를 DTA/TG로 확인하였으며, 하소후 생성된 결정상은 XRD로, 미세구조의 관찰은 잘 얻어지지 않던 소결시편을 화학부식과 소결온도보다 약 150 °C 정도의 낮은 온도에서 1시간 열부식시켜 광학현미경과 전자현미경으로 관찰하였다. 소결시편의 자기적 특성은 열자기 분석기(TMA)를 이용하여 Curie 온도를, 진동시료 자력계(VSM)와 B-H loop tracer를 이용하여 B_H , B_s , $(BH)_{max}$ 값 등을 구하였다.

III. 결과 및 고찰

Mill scale, mill scale과 $BaCO_3$ 혼합물(BM)의 열적 거동을 관찰하기 위한 DTA/TG 분석 결과는 Fig. 1과 같다. BF 혼합물의 DTA 곡선은 漆[7]과 趙 등[8]이 보고한 내용과 같이 $BaCO_3$ 단독으로는 열적으로 안정하여 1200 °C 정도에서는 분해되기 어렵지만, 고온에서는 염기성의 성질이 강하기 때문에 산성산화물 또는 Fe_2O_3 등의 중성산화물과 혼합 가열하면 비교적 용이하게 반응이 진행되어 염을 생성시키며, $BaCO_3$ 중의 CO_2 분해온도가 첨가되는 Fe_2O_3 의 응집상태에 따라 달라질 수 있고, 다음 식과 같이 2단계로 Ba-ferrite가 생성된다는 것에 따르는 곡선으로 보여진다.



그러나 BM의 DTA 곡선에서는 명확하지는 않지만, BM 혼합물에서는 mill scale이 산화되면서 Ba-ferrite를 합성하는 과정이 첨가되어 있는 것으로 추정된다.

Mill scale은 DTA 곡선의 341.5 °C 부근 온도에서 구조 변화를 나타내는 peak가 보이며, 이는 mill scale의 산화로 인하여 중량 증가를 나타내는 TG 곡선과 일치하고 있다. 그러나 1200 °C에서도 중량의 증가를 보이는 것은, 850 °C에서 부터 1100 °C까지 50 °C의 간격으로 산화시켜, 중량의 변화로써 산화 정도를 조사한 Fig. 2의 곡선과 같이, 계속적으로 산화가 서서히 진행되고 있음을 알 수 있다.

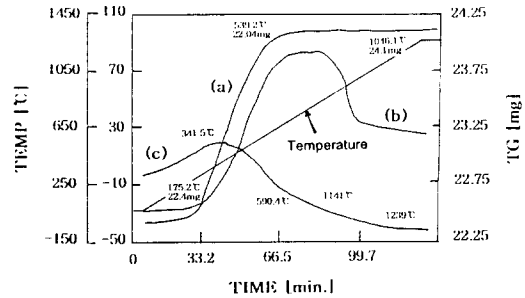


Fig. 1. TG curves of (a) mill scale (b) mill scale plus $BaCO_3$ (BM) and DT curve of (c) mill scale.

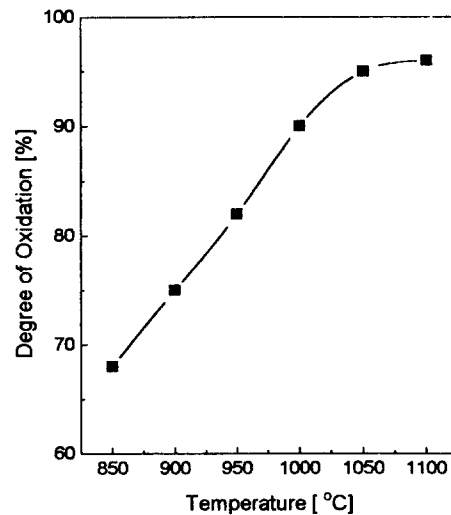


Fig. 2. Variation of the degree of oxidation of mill scale at various temperatures for 2hrs.

Fig. 3은 mill scale의 표면으로 부터 강(鋼)과의 접촉 부분 까지 구조가 다른 3부분이 주로 hematite(Fe_2O_3),

magnetite(Fe_3O_4)와 wustite(FeO)로 구성되어 있음을 개략적으로 나타낸 것이며, 분쇄한 mill scale을 수세하여 SEM과 EDAX로 관찰한 것이 Fig. 4이다. 그림에

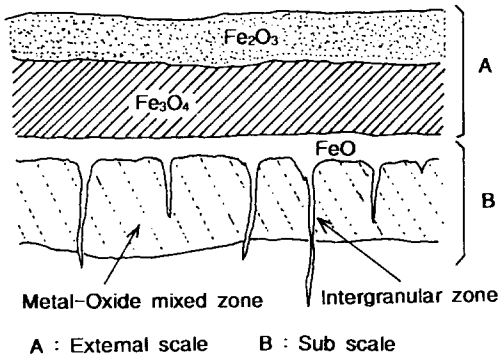


Fig. 3. Scheme of the mill scale.

서와 같이 분쇄, 수세시킨 mill scale은 침상과 덩어리 상태의 입자로 되어 있으며, Fig. 4의 분석을 통해 두 입자 모두 대부분 철산화물에 불순물 성분인 SiO_2 가 함유되어 있음을 확인하였다.

미량의 SiO_2 첨가가 Fe_2O_3 의 소결과정에서 형성된 미세구조를 관찰한 결과가 Fig. 5이다. SiO_2 는 Fe_2O_3 의 입성장을 억제하지만, 과량의 첨가는 비정상 입성장과 intra- 및 intergranular에 많은 기공을 생성시키고 있음을 볼 수 있다. 일반적으로 SiO_2 는 TiO_2 와 함께 액상 형성 없이 국부적인 과대 입성장에 영향을 주는 경향이 있지만, 적당한 양의 균일하고 미세한 SiO_2 는 작고 크기가 균일한 입자 형성에 기여하며, 이와 같은 배경에서 SiO_2 는 Ba-ferrite의 입성장을 억제시켜 보자력을 증진시키는 역할을 하는 첨가제로 알려져 있다.[3]

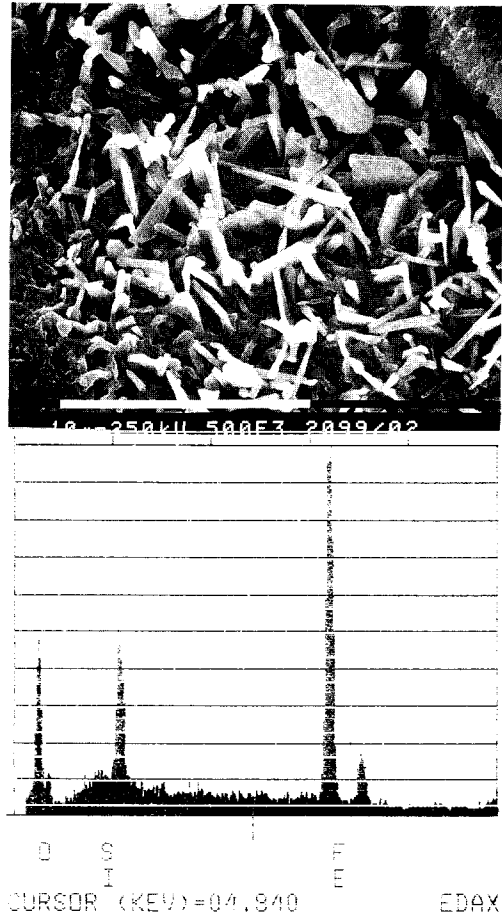


Fig. 4. SEM image and EDS spectra of the mill scale.

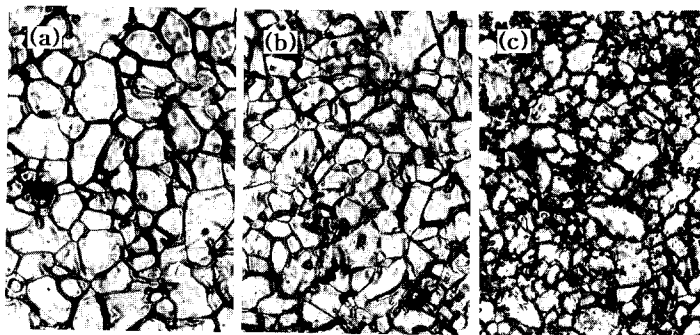


Fig. 5. Microstructures ($\times 400$) of the sintered Fe_2O_3 , added SiO_2 (a) 0.0, (b) 0.3, (c) 2.0 wt%

실재 spinel계의 ferrite에는 ppm단위의 SiO_2 도 미세 구조에 큰 영향을 미쳐 특성변화를 일으키지만[9], Fig. 5는 Fe_2O_3 에 0, 0.3, 2.0 wt%의 SiO_2 를 첨가시켜 1250 $^\circ\text{C}$ 에서 2시간 유지시킨 시편의 미세구조 변화를 조사한 결과로서, SiO_2 첨가량의 증가에 따라 입자의 크기는 작아졌으나, 2.0 wt% 첨가의 경우 입자의 경계 부분에 많은 기공이 생성되어 있음을 볼 수 있어, SiO_2 의 첨가량 선택에는 신중한 검토가 요구된다.

Fig. 6은 Fe_2O_3 와 BaCO_3 의 혼합물(BF)을 하소한 후, 분쇄시에 mill scale의 불순물인 SiO_2 , Al_2O_3 , MgO ,

CaO , Na_2O 등을 존재하는 양과 비슷한 0.3, 2.5, 0.5, 0.5, 0.3 wt% 씩 각각 첨가하여 1250 $^\circ\text{C}$ 에서 소결한 시편과 불순물을 첨가하지 않은 BF 소결 시편의 SEM($\times 3000$) 사진으로, SiO_2 와 Al_2O_3 는 입성장 억제에 기여함을 볼 수 있으며, MgO , CaO , Na_2O 는 작은 입자가 보이지만 입도분포가 균일하지 않다. 특히 MgO 와 Na_2O 의 경우는 상대적으로 큰 입자가 많이 존재함으로 자기적 특성에 영향을 미칠 것으로 추정된다.

Fig. 7은 SiO_2 를 0.3 wt%되게 Fe_2O_3 와 mill scale을 조절하고, 여기에 BaCO_3 를 혼합하여 소결한 시편의

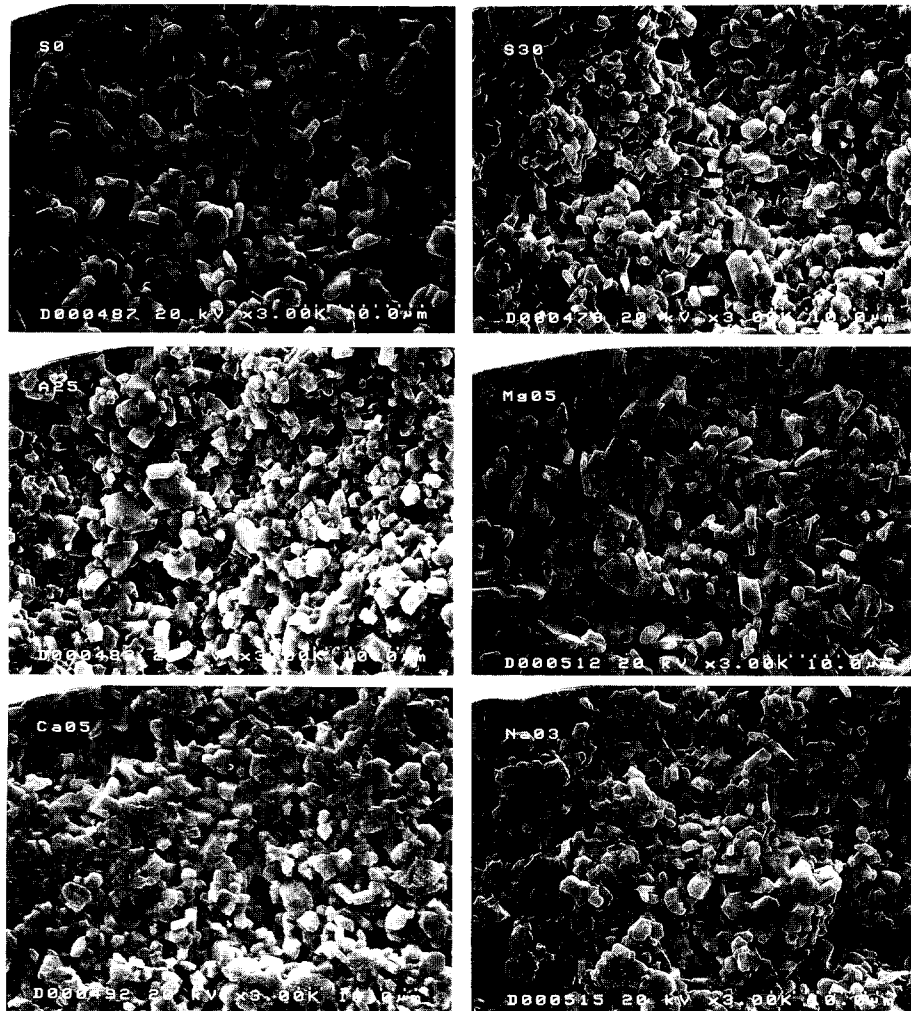


Fig. 6. SEM images of the Ba-ferrite particles added various impurities, (a) BF, (b) 0.3 w/o SiO_2 , (c) 2.5 w/o Al_2O_3 , (d) 0.5 w/o MgO , (e) 0.5 w/o CaO , (f) 0.3 w/o Na_2O , respectively.

SEM($\times 6000$) 사진으로, Fig. 6과 비교할 때 상대적으로 '작은 입자들이 고르게 분포되어 있으며, Ba-ferrite의 판상비(a/c)도 커져 있음을 볼 수 있다.

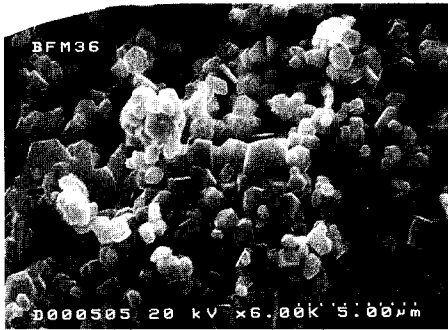


Fig. 7. SEM image of the sintered mixture(BaCO_3 plus Fe_2O_3 plus mill scale).

Fig. 8은 48시간 분쇄한 mill scale과 이들을 1100 °C에서 산화시킨 입자, HF 및 H_2O_2 용액 중에서 각각 30분 교반시켜 건조한 시료의 XRD patterns로서, mill scale은 Fig. 3에서와 같이 FeO 와 $\text{FeFe}_2\text{O}_4(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ 로 이루어져 있으며, 이를 HF 및 H_2O_2 로 처리한 시료들도 미소량의 불순물이 용해되거나 약간의 산화가 일어난 것으로 추정되지만, 거의 같은 pattern을 보이고 있다. 그러나 산화시킨 mill scale은 미반응의 Fe_3O_4 가 존재하지만 대부분 Fe_2O_3 로 산화되어 있음을 확인할 수 있어, DTA/TG(Fig. 1) 및 산화시험 결과(Fig. 2)와 일치함을 알 수 있다.

BF 혼합물에 mill scale 중의 불순물인 Al_2O_3 와 Na_2O 를 첨가한 시편과 BF, BM 및 BFM 시편의 XRD 분석 결과를 비교하여 Fig. 9에 나타내었다. Mill scale 만을 사용한 BM의 경우 미반응의 Fe_2O_3 가 존재하며, Na_2O 를 첨가한 경우는 Fe_2O_3 와 중간 생성물인 BaFe_2O_4 이 존재함으로서 이들이 자기특성에 영향을 줄 것으로 생각된다. 그러나 Al_2O_3 를 첨가한 경우와 Fe_2O_3 , BaCO_3 및 mill scale을 혼합 사용한 BFM에서는 BF와 같은 pattern들을 보이고 있어 이들은 Ba-ferrite의 생성에 그다지 영향이 없음을 확인할 수 있다.

Mill scale 중의 불순물인 Al_2O_3 가 Ba-ferrite의 자기적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 하소시킨 BF 혼합물에 Al_2O_3 를 0, 1.0, 3.0, 5.0 wt% 첨가하였을 경우의 잔류자속밀도(B_r)와 보자력(H_C) 값을 측정된 결과를 Fig. 10에 나타내었다. Al_2O_3 첨가에 따라 보자력은

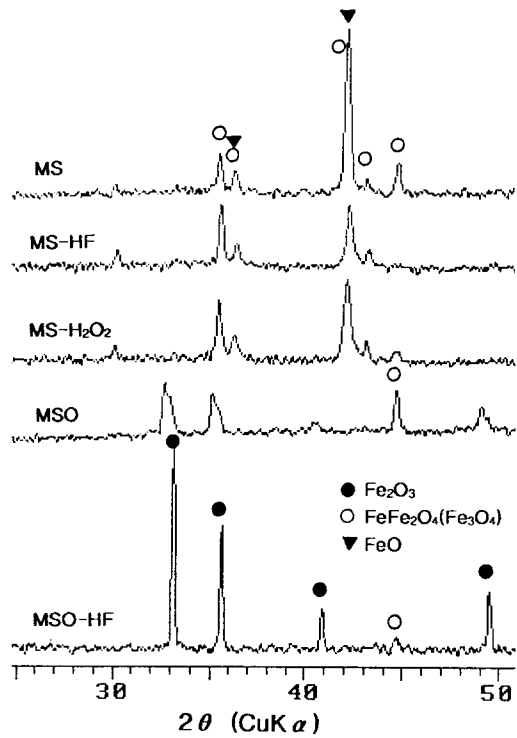


Fig. 8. XRD patterns of the mill scale.

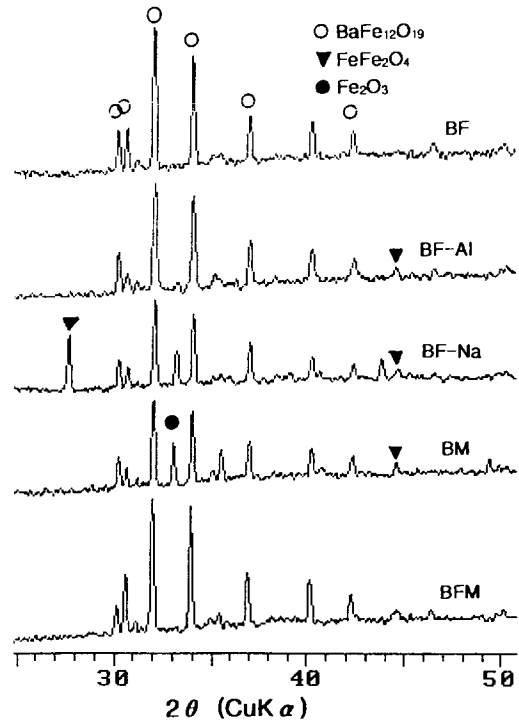


Fig. 9. XRD patterns of the calcined mixtures.

약간씩 증가하고 있으며, 이것은 첨가한 Al₂O₃가 입자 성장을 억제하기 때문으로 생각된다. 또한 Fe³⁺와 Al³⁺의 이온반경 차이로 치환이 아닌 입체로 편석하는 것으로 추정되어, 밀도와 관계되는 잔류자속밀도에는 좋지 않은 영향을 미치고 있다. 그리고 B-H loop상에서 구한 (BH)_{max}는 첨가하지 않은 경우 0.96 MGOe였으나, 3.0 wt% 첨가하였을 때에는 B_r 값은 약간 감소하였지만, Fig. 6에서와 같이 입자성장 억제에 기인한 보자력의 증가때문에 0.98 MGOe의 값을 나타내었다.

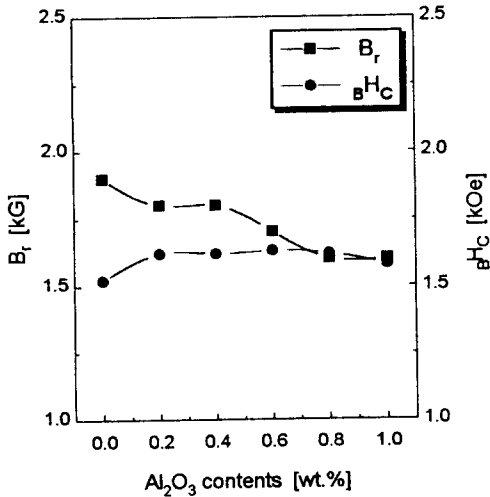
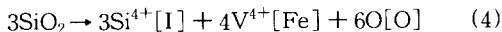
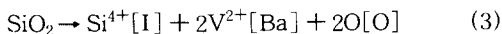


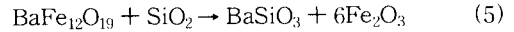
Fig. 10. B_r and B_{Hc} of the sintered samples at 1250°C for 2 hr. with the addition of Al₂O₃.

Fig. 11은 BF의 하소물에 SiO₂를 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 wt% 첨가시킨 소결시편의 B_r 및 B_{Hc} 값을 나타낸 것으로, SiO₂ 첨가에 따라 자기적 특성은 향상되나, SiO₂를 0.8 wt% 이상 첨가시키면 오히려 잔류자속밀도가 큰 비율로 감소함을 보이고 있다. Fang 등[10]은 Ba-ferrite는 첨가되는 SiO₂의 입도분포에 따라 미세구조가 변하며, SiO₂ 입자가 미세할 수록 특성이 증가한다고 하였다. 또한 첨가한 SiO₂는 Si⁴⁺의 이온반경이 0.040 nm이고, Fe³⁺는 0.065 nm이므로 Si⁴⁺가 Fe³⁺를 치환하기는 어려우며, 공극으로 들어가 다음과 같은 결함구조를 만들 것으로 추측하였다.



[I]는 interstitial site

그러나 본 실험에서의 SiO₂를 0.8 wt% 이상 첨가한 소결시편에서의 자기 특성의 감소는, Ba-ferrite에 고용되고 남은 SiO₂가 다음 식과 같이 Ba-ferrite를 분해시키기 때문으로 생각된다.



0.3 wt% 첨가한 소결시편의 B-H loop에서 구한 (BH)_{max} 값은 1.21 MGOe였으며, 이는 SiO₂가 입성장 억제제로 작용하여 보자력을 증진시킨 결과로 보여진다.

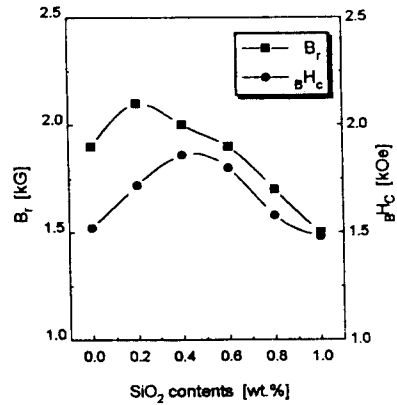


Fig. 11. B_r and B_{Hc} of the sintered samples at 1250°C for 2 hr. with the addition of SiO₂.

하소후 48시간 ball milling한 소결 BM 시편의 (BH)_{max}는 BF의 값보다 작은 0.86 MGOe를 나타내었으며, 이는 XRD 결과에서와 같이 미반응의 비자성 물질이 존재하기 때문이라 사료된다. 한편 원료로써 사용한 mill scale에는 SiO₂가 1.35 wt% 존재하고 있기 때문에

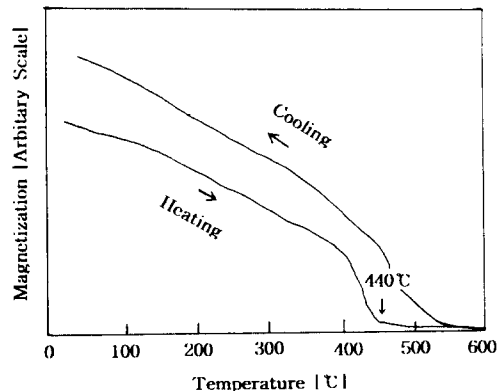


Fig. 12. TMA curve of Ba-ferrite(BFM).

혼합물 중에 SiO₂의 양이 0.3 wt%가 되게 BF와 BM을 혼합하여 제조한 시편의 경우, 시약급의 원료를 사용한 BF의 경우와 거의 비슷한 특성을 나타내었다.

Fig. 12는 SiO₂의 양이 0.3 wt%가 되게 혼합하여 소결한 BM 시편의 열자기 특성을 조사한 것으로서, 상용의 Ba-ferrite보다 약간 낮은 온도에서 자기적 특성이 변하고 있음을 보이고 있다.

IV. 결 론

M형 Ba-ferrite를 합성하기 위하여, 원료로써 시약급의 Fe₂O₃와 제철소의 mill scale을 사용하고, mill scale 중의 불순물이 자기적 특성에 미치는 영향을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. Mill scale 중의 불순물인 SiO₂, Al₂O₃, CaO, Mg-O, Na₂O 등을 각각의 농도 만큼 Fe₂O₃와 BaCO₃의 혼합물에 첨가시켜 1150 °C에서 열처리한 시편은 XRD 분석 결과, 미소 강도의 미반응 Fe₂O₃가 존재하지만, 대부분 Ba-ferrite상이 생성되어 있었다.
2. 하소한 시료의 분쇄시간을 12, 24, 36, 48시간으로 변화시켜 소결한 시편은 분쇄시간이 길 수록 미세하고 균질한 입자형상을 나타내었다.
3. Mill scale을 이용하여 제조한 Ba-ferrite(BM)와 Fe₂O₃, mill scale, BaCO₃를 혼합하여 제조한 시편(BFM)의 경우 (BH)_{max}는 각각 약 0.86, 1.04 MGOe 정도였으며, 440 °C 부근에서 자기특성의 변화를 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 1994년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의해 연구되었음.

참 고 문 헌

- [1] J. J. Went, G. W. Rathenau, E. W. Gorter and G. W. van Oosterhout, Philips Tech. Rev., 13 [7], 194(1952)
- [2] 吳在熙, 山崎陽太郎, 佐藤 實, 電氣化學, 44[2], 131 (1976)
- [3] H. Harada, Ferrites : Proc. ICF-6, Japan(1992)
- [4] 김동식, 김동엽, 정원용, 오재현, 요업학회지, 26[6], pp. 747 ~ 754(1989)
- [5] Y. Zhang, E. Jiang, G. Zu, G. Deng and Q. Chang, Ferrites : Proc. ICF-6, Japan(1992)
- [6] Y. T. Chien, H. C. Pan and Y. C. Ko, J. Am. Ceram. Soc., 72[8], pp1328 ~ 32(1989)
- [7] 漆 敏夫, エレクトロニク セラミクス, 3, 35(1972)
- [8] S. H. Cho and H. D. Nam, Mats. Res. Bull., 17, 1265(1982)
- [9] 서정주, 신명승, 한영호, 요업학회지, 32[9], pp1033 ~ 1039(1995)
- [10] T. T. Fang, J. B. Hwang and F. S. Shiau, J. Mats. Sci. Lett., 8, pp1386 ~ 1388(1989)

Preparation of M Type Hexa-Ferrite Using the Mill Scale

Y. W. Oh

Department of Inorganic Materials Engineering
Kyungnam University, Masan 631-701, KOREA

(Received 14 June 1996, in final form 13 September 1996)

M type hexa-ferrites were prepared by means of a solid state reaction using mill scale, Fe₂O₃, and the mixture of mill scale and Fe₂O₃. The mixture of powders were calcined at 1150 °C for 2 hrs. and sintered at 1250 °C for 2 hrs. with varying the mole ratio of Fe₂O₃/BaCO₃ by 5.2 ~ 6.0. And the magnetic properties and morphologies of Ba-ferrites with impurities such as SiO₂, Al₂O₃, MgO, CaO and Na₂O in the mill scale were investigated. The magnetic properties were worsened by the addition of Na₂O because of non-reacted iron oxide and intermediate compound of BaFe₂O₄, but they were improved apparently by the addition of SiO₂ and Al₂O₃ in the composition of BaO · 5.6Fe₂O₃. Moreover, M_s decreased but B_HC increased through the addition of Al₂O₃ in Ba-ferrite. (BH)_{max} of sintered BM(BaCO₃, mill scale mixture) and BFM(BaCO₃, Fe₂O₃ and mill scale mixture) were 0.86 and 1.04 MGOe, respectively, and the magnetic properties were changed around 440 °C.